

Preparación y caracterización de materiales compuestos obtenidos por extrusión a partir de polianilina-DBSA y un ionómero de poli(estireno-acrilato), en una matriz de poli(n-butilmetacrilato)

T. Del Castillo^{1*}, M.M. Castillo-Ortega¹, V. , S.M. Nuño-Donlucas², J.E. Puig²

^{1*} *Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.*
terecat@polimeros.uson.mx

² *Departamento de Química, Universidad de Guadalajara*

Resumen

En este trabajo se prepararon materiales compuestos a partir de la síntesis química previa de polianilina dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico (PANI-DBSA) en presencia de un ionómero de poli(estireno-acrilato de potasio) (PSAK). El producto PANI-DBSA/PSAK se utilizó para preparar películas mediante extrusión, usando como matriz el poli(n-butilmetacrilato) (PBMA) a diferentes proporciones en peso. Las películas fueron caracterizadas eléctrica, morfológica y mecánicamente, así como también fue evaluada la posibilidad de aplicación de las películas en un sistema sensor químico y biosensor de urea.

1. Introducción

Los sensores químicos juegan un papel fundamental en nuestras vidas, cumpliendo funciones tales como la de monitorear los gases en la atmósfera, en el control de calidad de los alimentos y en análisis biomédicos, entre otras aplicaciones [1-8].

La polianilina (PANI) es un polímero electroconductor que ha sido incorporado en variedad de sensores químicos [9-16]. Sin embargo, las aplicaciones tecnológicas de la PANI se han visto limitadas por sus malas propiedades mecánicas que dificultan su procesamiento. Para superar este inconveniente, usualmente la PANI es procesada conjuntamente con termoplásticos convencionales, lográndose un balance adecuado entre las propiedades eléctricas y mecánicas del material compuesto resultante [17-21].

En trabajo previo, se prepararon películas de PANI / poli(n-butil metacrilato) (PBMA) utilizando la técnica de casting, las cuáles fueron exitosamente implementadas como sensores químicos de NH_4OH , H_2O_2 , urea y ácido úrico [22]. El método de casting involucra la evaporación de solventes a la atmósfera, por lo que se consideró preparar materiales compuestos usando la técnica de extrusión. De acuerdo a ello, se prepararon películas a partir de la mezcla de PANI dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico (DBSA) y el PBMA durante el proceso de extrusión [23]. Aún cuando la PANIDBSA exhibe una buena estabilidad térmica, fue necesario incorporar hasta un 70% en peso al material compuesto para obtener adecuadas propiedades eléctricas.

En posteriores investigaciones, se sintetizó PANIDBSA en presencia de ionómeros de poli(estireno-acrilato) y los resultados mostraron que se mejora la estabilidad térmica de la PANI y con ello, sus propiedades eléctricas[24].

En el presente trabajo, se prepararon materiales compuestos de PANIDBSA-poli(estireno-acrilato de sodio)(PSAK) en una matriz de PBMA, utilizando la técnica de extrusión. Los materiales obtenidos se caracterizaron eléctrica, mecánica y morfológicamente y los resultados fueron comparados con películas del mismo sistema sin ionómero. También se valoró la aplicación de las películas PANIDBSA-PSAK / PBMA como sensor químico de NH_4OH y biosensor de urea en suero sanguíneo.

2. Experimental

2.1. Preparación de los materiales compuestos: PANIDBSA-PSAK

La anilina fue químicamente polimerizada en presencia del ionómero PSAK que contiene un 6.3% molar de grupos acrilatos. Anilina previamente destilada y persulfato de amonio fueron individualmente mezclados con el DBSA y NaCl en una solución de etanol. El ionómero fue añadido a la solución de anilina en una proporción en peso de anilina:ionómero = 6:1. La reacción de polimerización procedió en atmósfera de nitrógeno y baño de hielo.

2.2. Preparación y caracterización de los materiales compuestos: PANIDBSA-PSAK / PBMA

La PANIDBSA-PSAK fue mezclada con el PBMA en un extrusor Maxwell de laboratorio, modelo CS-194 AV. La conductividad eléctrica de las películas se determinó por el método estándar de dos puntos. Las propiedades mecánicas del material compuesto se evaluaron según la norma ASTM D 1708 en una máquina de ensayos mecánicos United. La morfología de la sección transversal de las películas se estudió mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV.

La sensibilidad de las películas PANIDBSA-PSAK (50%) / PBMA (50%) al NH_4OH se estudió introduciendo la película en la solución de NH_4OH y midiendo el cambio de resistencia eléctrica. La sensibilidad a la urea fue evaluada al introducir la película PANIDBSA-PSAK (50%) / PBMA (50%) en una solución de ureasa (EC 3.5.1.5), a la cual se le añadió una solución estándar de urea. Muestras de suero de diferente concentración de urea fueron medidas y comparadas con los resultados obtenidos en las técnicas implementadas en laboratorios clínicos.

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades eléctricas

El efecto de la adición de PANIDBSA-PSAK a los materiales compuestos fue estudiado. La Tabla 1 muestra una comparación de resultados de conductividad eléctrica entre las películas de PANIDBSA-PSAK / PBMA preparadas en el presente trabajo y las de PANIDBSA / PBMA confeccionadas en trabajo previo [24]. Las películas de PANIDBSA-PSAK / PBMA muestran propiedades eléctricas superiores que aquellas obtenidas en un sistema similar sin ionómero.

Tabla 1. Valores de conductividad eléctrica de las películas de PANIDBSA / PBMA y PANIDBSA-PSAK / PBMA

Relación en peso de polianilina / PBMA ^a	Conductividad eléctrica (S/cm), $\pm 10\%$	
	PANIDBSA / PBMA	PANIDBSA-PSAK / PBMA
70 / 30	2.3×10^{-4}	2.7×10^{-4}
60 / 40	4.1×10^{-5}	7.0×10^{-5}
50 / 50	6.4×10^{-6}	5.7×10^{-5}
40 / 60	$< 10^{-9}$	3.2×10^{-5}
30 / 70	$< 10^{-9}$	1.5×10^{-6}
20 / 80	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$

^a En el caso de las películas con ionómero, la relación en peso corresponde a PANIDBSA-PSAK / PBMA.

3.2. Propiedades mecánicas

Las películas de PANIDBSA-PSAK / PBMA fueron ensayadas a la tensión y comparadas con películas similares sin ionómero. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1

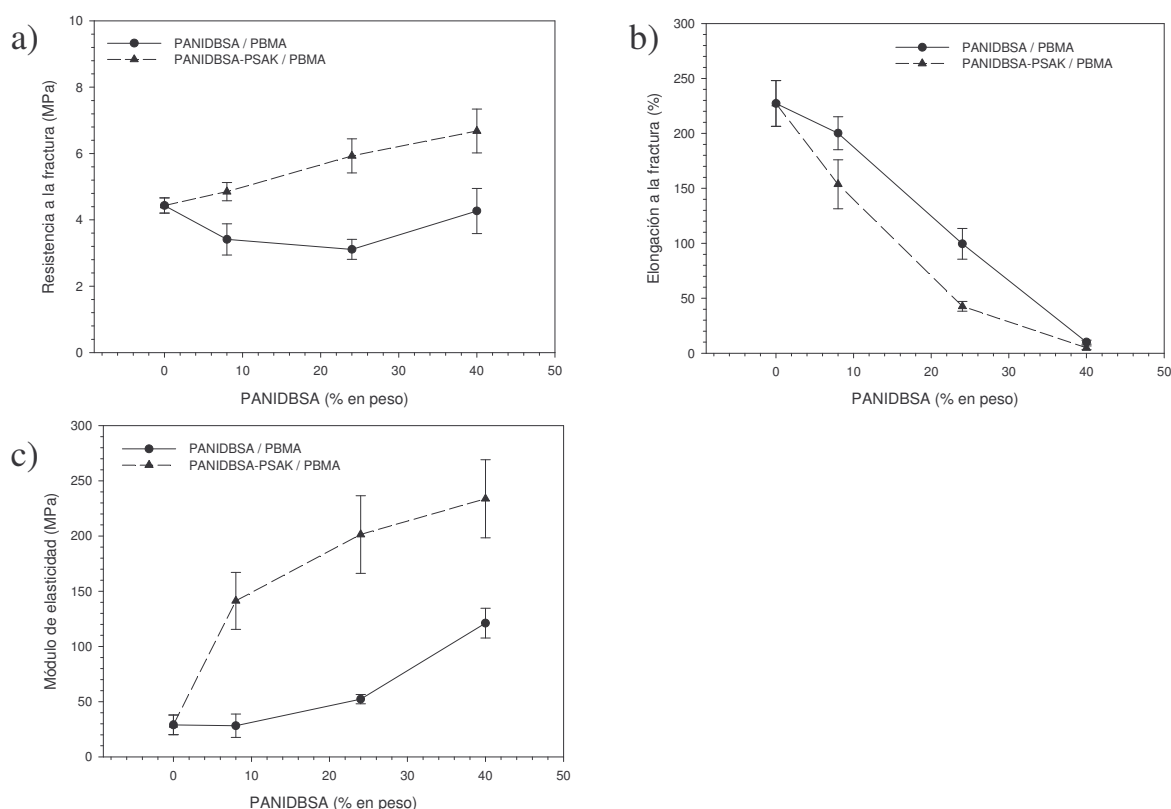


Figura 1. Comportamiento mecánico de las películas de PANIDBSA-PSAK / PBMA y PANIDBSA / PBMA en función de contenido de PANIDBSA.

El aumento del contenido de PANIDBSA reduce la resistencia a la fractura de las películas de PANIDBSA / PBMA (Figura 1-a). En contraste, la resistencia de las películas de PANIDBSA-PSAK / PBMA se incrementa al aumentar la concentración de la PANIDBSA y el PSAK y los valores de resistencia de las películas con ionómero son superiores de los encontrados en las películas sin ionómero. Se sugiere que el ionómero mejora la homogeneidad de las películas y sus valores de resistencia a la tensión.

Las Figuras 1-b y 1-c muestran los valores de % de elongación a la fractura y de módulo de elasticidad respectivamente, para los materiales compuestos. La adición de PANIDBSA afecta dramáticamente las características elastoméricas de la matriz de PBMA. Este efecto es más marcado cuando se adiciona el ionómero.

3.3. Morfología

Las imágenes por SEM de la sección transversal de películas con un contenido de PBMA de 50% (Figura 2), muestran una mayor homogeneidad en las películas que contienen el ionómero, donde no es posible distinguir diferencias de fases.



Figura 2. Microfotografías por SEM de la sección transversal de las películas (a) PANIDBSA (50%) / PBMA (50%) y (b) PANIDBSA-PSAK (50%) / PBMA (50%).

3.4. Sensor químico

La Figura 3 muestra los cambios de resistencia obtenidos para la película PANIDBSA-PSAK (50%) / PBMA (50%) en función de la concentración de las soluciones de NH_4OH . Los datos muestran un coeficiente de correlación de 0.99, lo cual se traduce en un muy buen comportamiento de las películas como sensor químico.

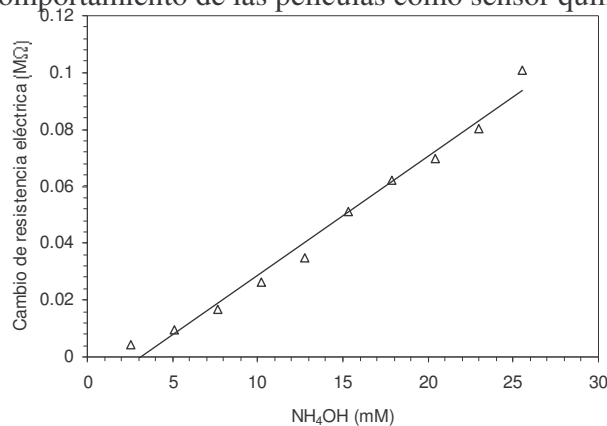


Figura 3. Cambio de resistencia eléctrica de las películas PANIDBSA-PSAK (50%) / PBMA (50%) en función de la concentración de NH_4OH

3.5. Sensor químico en reacciones catalizadas por enzimas

La Figura 4 muestra la curva de calibración lineal obtenida para concentraciones de urea entre 20 to 120 mg/dL con un coeficiente de correlación de 0.92. El rango de concentraciones evaluado se corresponde con concentraciones en suero sanguíneo desde niveles normales a patológicos.

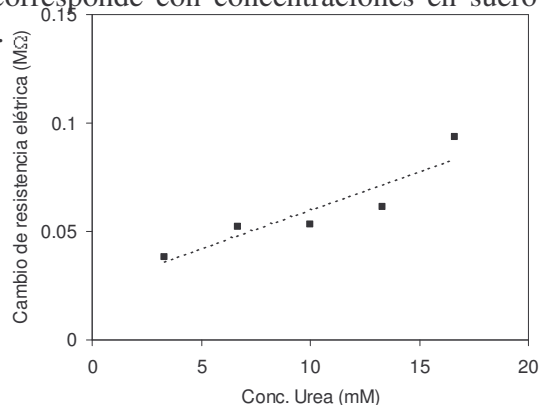
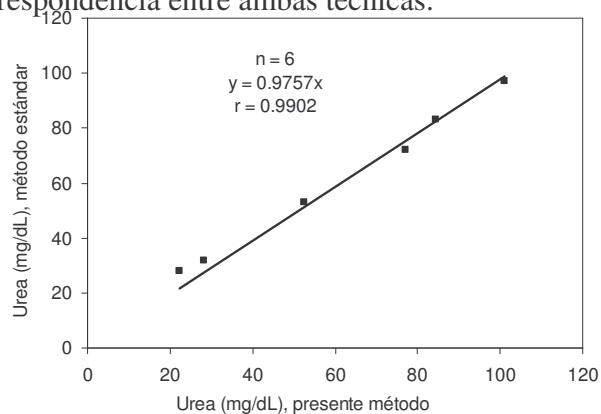


Figura 4. Cambio de resistencia de la película PANIDBSA-PSAK (50%) / PBMA (50%) en función de la concentración de urea

3.6. Comparación con otros métodos

La Figura 5 muestra la comparación entre las técnicas. El factor de correlación obtenido de 0.99 indica una buena correspondencia entre ambas técnicas.

Figura 5. Comparación de resultados determinados de concentración de urea mediante el presente método y el método estándar.



4. Conclusiones

La técnica de extrusión fue empleada para preparar películas homogéneas a partir de polianilina dopada con ácido n-dodecibenceno sulfónico y un ionómero de poli(estireno-acrilato de potasio) en una matriz de poli(n-butil metacrilato). El ionómero mejora las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales compuestos preparados, teniendo un efecto negativo sobre la ductibilidad de las películas. El método de sensibilidad al NH_4OH y a la urea en suero implementado, puede ser considerado una técnica promisorio para análisis biomédicos de uso ambulatorio.

Referencias

- [1] J. W. Mlinar, Sens. Actuators 8 (1985) 181-186.
- [2] J. Fouletier, Sens. Actuators 3 (1982) 295-314.
- [3] B. Bott, T. A. Jones, Sens. Actuators 9 (1986) 19-25.
- [4] T. O. Yukio, O. T. Kurobe, Sens. Actuators 9 (1986) 301-312.
- [5] J.C. Vyas, V.R. Katti, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Sens. Actuators, B, Chem 115 (2006) 28-32.
- [6] S. J. Kim, K. V. Gobi, R. Harada, D. R. Shankaran, N. Miura, Sens. Actuators, B, Chem 115 (2006) 349-356.
- [7] N. Guernion, R. J. Ewen, K. Pihlainen, N. M. Ratcliffe, G. C. Teare, Synth. Met. 126 (2002) 301-310.
- [8] X. C. Zhou, L. Q. Huang, S. F. Y. Li, Biosens. Bioelectronics 16 (2001) 85-95.
- [9] J. Wang, I. Matsubara, N. Murayama, S. Woosuck, N. Izu, Thin Sol. Films 514 (2006) 329-333.
- [10] Y-C. Luo, J-S. Do, Sens. Actuators, B, Chem 115 (2006) 102-108.
- [11] D. Aussawasathien, J.-H. Dong, L. Dai, Synth. Met. 154 (2005) 37-40.
- [12] J. Gao, J-M. Sansiñena, H-L. Wang, Synth. Met. 135-136 (2003) 809-810.
- [13] A. Riul Jr. , A. M. Gallardo, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, Synth. Met. 132 (2003) 109-116.
- [14] H. Xue, Z. Shen, Y. Li, Synth. Met. 124 (2001) 345-349.
- [15] V. I. Krinichniy, O. N. Eremenko, G. G. Rukhman, V. M. GeskinYa, A. Letuchy, Synth. Met. 41 (1991) 1137.
- [16] A. Boyle, E. M. Geniès, M. Lapkowski, Synth. Met. 28 (1989) 769-774.
- [17] S. J. Su, N. Kuramoto, Synth. Met. 108 (2000) 121-126.
- [18] M. G. H. Meijerink, D. J. Strike, N. F. de Rooij, M. Koudelka-Hep, Sens. Actuators, B, Chem 68 (2000) 331-334.
- [19] F. Hua, E. Ruckenstein, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 42 (2004) 2179-2191.
- [21] C. Barbero, H. J. Salavagione, D. F. Acevedo, D. E. Grummelli, F. Garay, G. A. Planes, G. M. Morales, M. C. Miras, Electrochim. Acta 49 (2004) 3671-3686.
- [22] M. M. Castillo-Ortega, D. E. Rodríguez, J. C. Encinas, M. Plascencia, F. A. Méndez-Velarde, R. Olayo, Sens. Actuators, B, Chem 85 (2002) 19-25.
- [23] M. M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J. C. Encinas, M. Pérez-Tello, M-A. De Paoli, R. Olayo, J. Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 179-183.
- [24] T. Del Castillo-Castro, M.M. Castillo-Ortega,, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Pérez-Tello, S. . Nuño-Donlucas, J.E. Puig, to be published in Composites A.
- [25] S. M. Nuño-Donlucas, L. M. Díaz-Najera, R. González-Núñez, M. A. Martínez-Rico, J. E. Puig, J. Appl. Polym. Sci. 66 (1997) 879-889.